第28卷 第2期 腐蚀科学与防护技术 Vol.28 No.2
2016年3月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Mar. 2016

# 应用EFM和CMAS评价缓蚀剂对P110钢的缓蚀效果

官自超 任元明 崔振邦 张 静 杜 敏
中国海洋大学化学化工学院 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室 青岛 266100

**摘要：**针对P110钢在模拟油田采出水中发生的严重腐蚀情况，采用一种双季铵盐类复配缓蚀剂对其进行腐蚀防护。通过失重挂片法、电化学频率调制技术和耦合多电极技术评价该缓蚀剂的缓蚀性能。结果表明，该缓蚀剂能够有效地抑制P110钢的腐蚀，在60 ℃，当复配缓蚀剂的浓度为150 mg/L时，缓蚀率达到95.31%，在90 ℃时虽然缓蚀率不高，但是能够有效的抑制局部腐蚀。电化学频率调制技术 (EFM) 和耦合多电极矩阵传感器 (CMAS) 均能够用于监测金属的腐蚀情况，评价缓蚀剂的缓蚀性能。通过EFM校验因子能够清楚地表明该缓蚀剂对局部腐蚀的抑制效果，而通过CMAS表明，缓蚀剂在金属表面上的吸附能够有效地消除金属表面上存在的阴极点和阳极点，从而抑制金属的局部腐蚀。

**关键词：**复配缓蚀剂 EFM CMAS P110钢
**中图分类号：**TG172 **文献标识码：**A **文章编号：**1002-6495(2016)02-0139-05

# Evaluation of Corrosion Inhibitors for P110 Steel in Simulated Oilfield Produced Waters Using EFM and CMAS Techniques

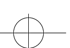
GUAN Zichao, REN Yuanming, CUI Zhenbang, ZHANG Jing, DU Min

*Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China*

**Abstract:** Inhibition performance of a complex inhibitor of bis-quaternary ammonium and thiourea (with mass fraction 1∶1) for the serious corrosion of P110 steel in simulated oilfield produced waters was studied by means of techniques of mass loss, electrochemical frequency modulation (EFM) and coupled multielectrode array sensors (CMAS). Experimental results indicate that this inhibitor could inhibit P110 steel from $CO_2$ corrosion efficiently. The inhibition efficiency was up to 95.31% when the concentration of inhibitor was 150 mg/L at 60 ℃. The inhibition efficiency decreased at 90 ℃, however, the inhibitor could eliminate the pitting corrosion of P110 efficaciously. EFM and CMAS techniques could monitor the corrosion process of the steel and evaluate the effectiveness of the inhibitor. The deviation from theoretical value of causality factor of EFM could reveal the effectiveness of the addition of inhibitor, *i.e.* the inhibitor could protect P110 from pitting corrosion. The results of CMAS showed that the prevention of pitting corrosion could be attributed to the adsorbing of inhibitor on the steel surface to relieve the concentrated distribution of cathodic and anodic currents.

**定稿日期：**2015-05-13
**基金项目：**国家科技重大专项项目 (2011ZX05027-004) 和山东省自然科学基金项目 (ZR2013EMQ015) 资助
**作者简介：**官自超，男，1988年，硕士生
**通讯作者：**杜敏，E-mail：ssdm99@ouc.edu.cn，研究方向为海洋腐蚀与防护技术
DOI：10.11903/1002.6495.2015.136





**Key words:** inhibitor, electrochemical frequency modulation, coupled multielectrode array sensor, P110 steel



## 1 前言

P110是油气田套管钢的常用材料，在油气田环境中面临严重的腐蚀问题，特别是在高温环境下，其局部腐蚀的危害更加明显[1]。缓蚀剂成本低、使用方便，是油气田环境中腐蚀防护的常用办法。目前，在国内外油气田广泛使用的缓蚀剂包括咪唑啉类、有机胺类、丙炔醇类和季铵盐类等[2]。其中季铵盐类缓蚀剂对金属的$CO_2$腐蚀有很好的抑制作用，而且具有易得、不易分解、安全绿色及良好的水溶性等优点。文献[3-5]研究了这个系列的缓蚀剂，表明其对金属的$CO_2$腐蚀具有很好的缓蚀效果。

硫脲是一种常用的小分子酸洗缓蚀剂，而小分子的硫脲与缓蚀性能优越的季铵盐类缓蚀剂进行复配，不但能够减少缓蚀剂的使用量，还能进一步提高缓蚀效率。文献[6,7]研究了咪唑啉双季铵盐-硫脲复配缓蚀剂在$CO_2$环境中的缓蚀性能，发现复配缓蚀剂能够很好地抑制金属的$CO_2$腐蚀。

目前主要应用的评价缓蚀剂的方法有失重挂片法和常规的电化学方法 (如电化学阻抗和极化曲线)，而缺乏针对局部腐蚀快速无损的评价方法。电化学频率调制技术 (EFM) 和耦合多电极技术 (CMAS) 是快速测量金属腐蚀速率的方法，特别是金属的局部腐蚀，所以将其应用于缓蚀剂对局部腐蚀的抑制作用的评价是可行的。

EFM是在腐蚀体系中施加两个不同频率正弦波电位扰动，并测量其在谐波频率和互调频率处的电流响应，然后计算得到腐蚀速率的方法。EFM测试不需要预先知道体系的Tafel常数，无损快速测试[8,9]。Al-Mobarak等[10]利用EFM研究了腈类衍生物在NaCl溶液中对Cu的缓蚀效果；Sayed等[11]采用失重法、极化曲线和EFM研究了腺嘌呤对低碳钢在4.0 mol/L $H_2SO_4$溶液中的缓蚀作用。为了验证测量结果的准确性，Bosch等[12]在数据处理中引入两个校正因子 CF (2) 和 CF (3)；Pascal等[9]发现，金属发生局部腐蚀时，校正因子会在理论值附近波动较大；Esra等[13]和周光年等[14]认为CF (3) 偏离理论值具有“随机性”，即使EFM的测试与极化曲线结果吻合很好，CF (3) 同样会存在较大偏离的情况，而CF (2) 值更为可靠；Rauf等[8]分析了校正因子偏离的原因，认为除了局部腐蚀的影响外，测试环境的噪声也会影响EFM测试。

1996年Fei等[15]第一次将耦合多电极矩阵法应用于金属腐蚀研究，2001年，Yang等[17]结合传感器技术研制出CMAS技术。CMAS灵敏度高、数据处理简单，测试过程无需对体系施加可能影响反应过程的干扰等[16-18]。Yang等[19]利用CMAS评价了几种冷却水系统中碳钢缓蚀剂，能对缓蚀剂的加入、缓蚀剂的种类和浓度做出响应；2006年，Yang等[20,21]将CMAS用于研究去离子水和天然矿泉水等低腐蚀性介质中钢的局部腐蚀和全面腐蚀；研究者们还将CMAS用于研究模拟海水中金属的缝隙腐蚀[22,23]，评估有机涂层的优劣和缓蚀剂的性能评价[24]，监测冷却水管道的局部腐蚀[25]，油水混合介质腐蚀和微生物腐蚀的监测[26]等。

本文针对P110钢在油田采出水中高温环境下面临的严重的腐蚀，采用复配缓蚀剂对其进行防护并评价缓蚀性能。

## 2 实验方法

失重挂片实验在高压釜中进行，腐蚀介质为模拟油田采出水，其成分 (g/L) 为：$Na_2CO_3$ 0.0322，$NaHCO_3$ 3.0638，$Na_2SO_4$ 1.1096，$CaCl_2$ 0.5053，$MgCl_2$ 1.6603，KCl 0.3553，NaCl 16.6172。所用缓蚀剂是质量比为1∶1咪唑啉双季铵盐-硫脲复配缓蚀剂 (以下均简称为复配缓蚀剂)，其浓度为150 mg/L，测试总压为5.0 MPa，其中$CO_2$分压为4.0 MPa，温度分别为60，90和110 ℃。

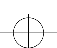
EFM测试在Reference 600型电化学工作站上进行，温度为90 ℃，$CO_2$分压为4.0 MPa，总压为5.0 MPa，采用三电极体系，其中工作电极为P110金属电极，参比电极为自制的高温高压银/卤化银电极，辅助电极为铂电极。其测试参数为：基础频率为0.1 Hz，频率乘数分别为2和5，即两个正弦波的频率为0.2和0.5 Hz，扰动信号的振幅为5 mV，每次测试进行10个周期。

CMAS测试在NanoCorr-S18型耦合多电极腐蚀监测系统上进行，温度为90 ℃，常压，$CO_2$饱和条件下进行，测试探头由16路直径为1 mm的P110金属电极制成。

## 3 结果与讨论

图1所示为60和90 ℃条件下空白和添加复配缓蚀剂后腐蚀72 h后的表面形貌图。

从图中可以看出，在60 ℃时，金属表面光滑，没有发现明显的局部腐蚀，以均匀腐蚀为主，加入复配缓蚀剂后，试片表面比较光亮，并在表面出现一些颜色较深的斑点。90 ℃条件下，金属表面整体上光亮，但存在明显的点蚀，加入复配缓蚀剂后，试片表



面的点蚀完全消失，说明该复配缓蚀剂对金属的局部腐蚀有很好的抑制作用。复配缓蚀剂的缓蚀率如图2所示。可以看出，复配缓蚀剂在不同温度下对P110钢的$CO_2$腐蚀都有一定的抑制作用，在60 ℃条件下，腐蚀以均匀腐蚀为主，复配缓蚀剂的缓蚀效果非常明显，P110钢的腐蚀速率显著降低，从7.0241 mm/a下降到0.3291 mm/a，缓蚀率到达95.31%。随着温度升高，缓蚀率有所降低，在90和110 ℃分别下降为73.5%和69.1%，虽然在90 ℃以上的缓蚀率不如60 ℃，但是金属的腐蚀速率同样下降到了较低的范围内，分别从0.9394和0.4491 mm/a下降到0.2489和0.1388 mm/a，而且对比之前的形貌图可看出，复配缓蚀剂对高温下P110钢的点蚀具有非常好的抑制作用。该复配缓蚀剂对均匀腐蚀的抑制作用在牛龙伟[27]的工作中已经有重点的研究，本文利用EFM和CMAS评价复配缓蚀剂对P110钢发生的局部腐蚀的缓蚀效果。

图3是采用电化学频率调制法测试90 ℃，$CO_2$分压为4.0 MPa条件下空白与添加复配缓蚀剂所得到的腐蚀速率随时间的变化曲线。

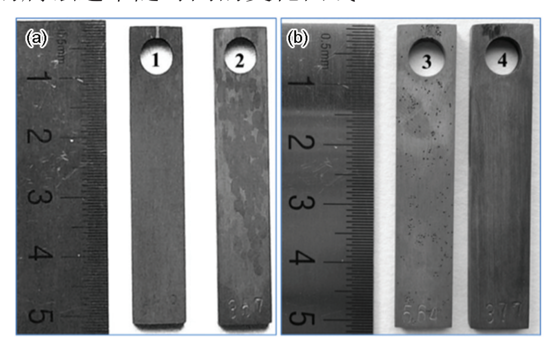



图1 复配缓蚀剂在60 ℃+4.0 MPa和90 ℃+4.0 MPa条件下对P110钢的保护效果

**Fig.1** Comparison of macro morphology with and without inhibitor at conditions of 60 ℃+4.0 MPa (a) and 90 ℃+4.0 MPa (b), (1, 3) without inhibitor, (2, 4) with inhibitor

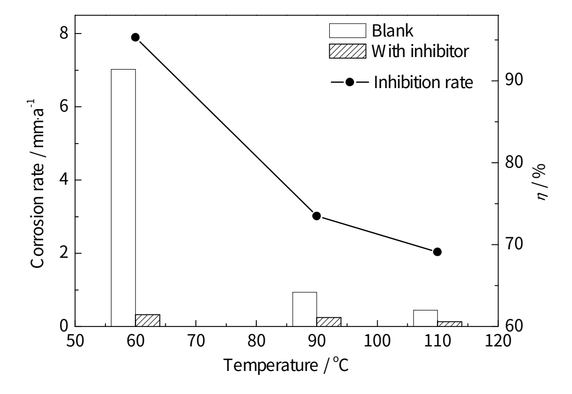



**图2** 复配缓蚀剂在不同温度下对P110钢的缓蚀率

**Fig.2** Inhibition efficiency for P110 steel at different temperatures

从图中可以看出，在空白与添加缓蚀剂的条件下，P110钢的腐蚀速率都是在前期较大，然后逐渐减小，并基本稳定不变。随着缓蚀剂的加入，P110钢的腐蚀速率整体下降，腐蚀被一定程度地抑制，通过对腐蚀速率-时间曲线进行积分运算可以得到在72 h内P110钢的平均腐蚀速率，在空白条件下为0.8267 mm/a，而添加缓蚀剂后腐蚀速率下降为0.2548 mm/a，其缓蚀率为69.18%，这与失重实验的结果非常接近。

为了检验EFM测量数据的准确性和可靠性，Bosch等[12]在数据分析的过程中引入CF (2) 和CF (3)。校验因子定义为在谐波频率和互调频率处的响应电流的理论值与实验测试值之比，即：

$$CF(2)=\frac{i_{\omega_2\pm\omega_1}}{i_{2\omega_1}} \tag{1}$$

$$CF(3)=\frac{i_{3\omega_2\pm\omega_1}}{i_{3\omega_1}} \tag{2}$$

图4是在EFM测试过程中校验因子的变化曲线。图4a为没有添加缓蚀剂条件下得到的，图4b为添加复配缓蚀剂条件下得到的。

从图中可以看出，在空白条件下，EFM测试的校验因子随着时间发生了明显的变化，在前12 h两个检验因子都很稳定，而且都在理论值附近，12 h之后，校验因子发生了明显的波动，而且偏离理论值，特别是CF (3) 大幅度地偏离理论值，CF (2) 的偏离程度较小，根据Pascal等[9]的发现，校验因子的大幅度波动是由金属的局部腐蚀引起的，所以通过EFM校验因子在12 h后开始波动表明，P110钢在12 h后开始出现局部腐蚀，前12 h为其点蚀的孕育期。随着复配缓蚀剂的加入，EFM的校验因子的变化趋势较之空白发生了明显的变化，在整个过程中校验因子都稳定在理论值附近，而且12 h后的波动幅度显

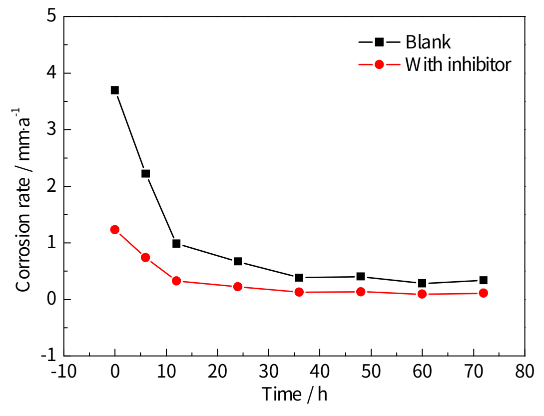



**图3** EFM测试得到的空白与添加缓蚀剂情况下的腐蚀速率

**Fig.3** Corrosion rates calculated by EFM data with and without inhibitor

著地减小，由此可知，复配缓蚀剂的加入能够明显减轻P110钢的局部腐蚀。

耦合多电极测试前采用失重挂片法测试P110钢的腐蚀速率并观察其腐蚀形貌，结果显示在此条件下P110钢的腐蚀速率为0.7581 mm/a，与高压条件下的0.9394 mm/a相差不多，而且腐蚀后的试样表面同样出现了明显的腐蚀小孔。

耦合多电极矩阵传感器可以同时给出16个电流值，即每个电极都对应一个电流值，其中的最大值即为最大阳极电流，可以用该值来计算金属的最大局部腐蚀速率。图5是CMAS测试得到的空白与添加缓蚀剂时的最大阳极电流随时间的变化曲线。

从图5可以看出，P110钢的最大阳极电流随着时间逐渐减小，最后基本稳定不变，空白与添加缓蚀剂的最大阳极电流的变化趋势是一致的，添加复配缓蚀剂后P110钢的最大阳极电流明显减小，表明金属的腐蚀速率降低，复配缓蚀剂对P110钢起到了良好的缓蚀作用。

CMAS每次测量得到16个电流值，通过统计每次测量中最大阴极电流和最大阳极电流在各个电极上的分布情况，可以知道在整个腐蚀过程中，金属表面电流的分布情况。图6是CMAS测试得到的空白条件和添加复配缓蚀剂的条件下最阳极电流与最阴极电流在探头上的分布情况。

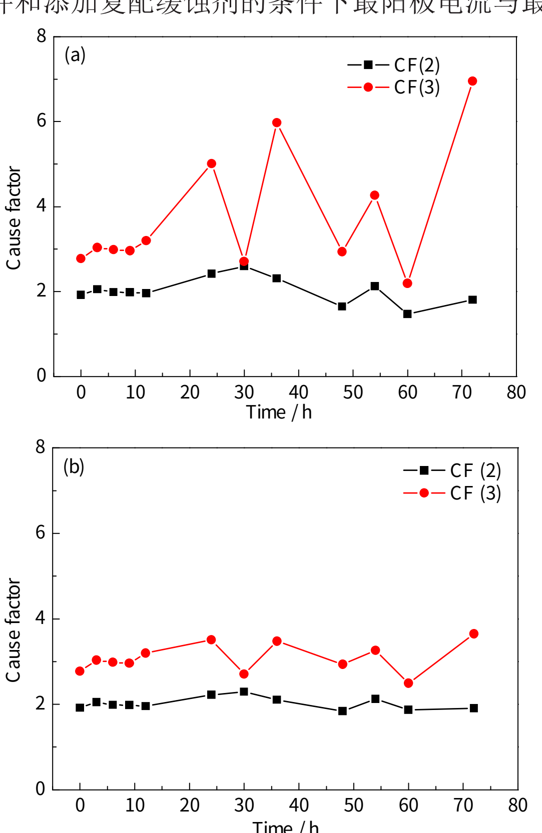



图4 在90 ℃下EFM测试中校验因子随时间的变化曲线

**Fig.4** Changes of CF for EFM test at 90 ℃: (a) 4.0 MPa, blank, (b) 4.0 MPa, with inhibitor

从图6a可以看出，在空白条件下，最大阳极电流和最大阴极电流在金属表面上的分布极不均匀，最大阴极电流主要集中在7#和11#电极上，其分配比例分别占51.1%和25.3%，而最大阳极电流主要分布在8#和14#电极上，其出现占有概率分别达到40.3%和32.6%，说明当金属发生局部腐蚀时，在金属表面上的电位分布是极不均匀的，会相对集中地

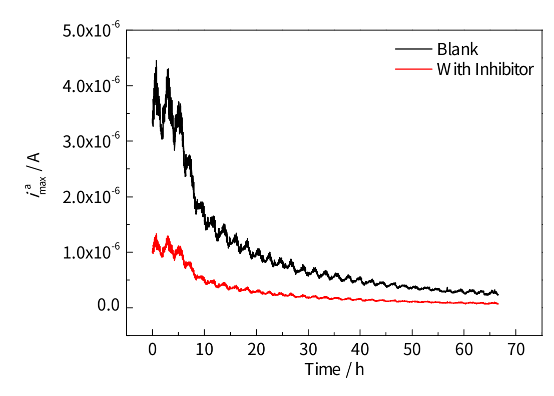
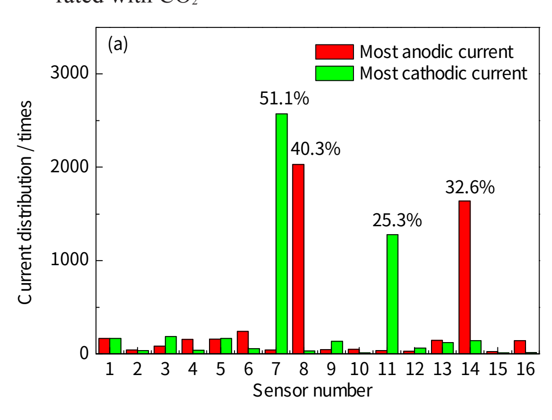



图5 CMAS测试得到的90 ℃、$CO_2$饱和条件下空白与添加缓蚀剂时的最大阳极电流

**Fig.5** Change of maximum anodic current of CMAS with and without inhibitor at condition of 90 ℃ and saturated with $CO_2$



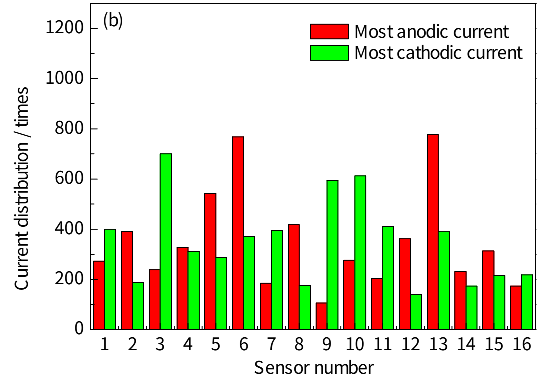




图6 在90 ℃、$CO_2$饱和条件下最大阳极电流与最大阴极电流在CMAS探头上的分布情况

**Fig.6** Distribution of most anodic and most cathodic current on the CMAS sensors at condition of 90 ℃ and saturated with $CO_2$: (a) blank, (b) with inhibitor

出现在某个位置，在金属表面上存在明显的阴极点和阳极点，从而加速金属局部腐蚀的发展。添加复配缓蚀剂后 (如图6b所示)，最大阴极电流和最大阳极电流较为均匀地分布在各个电极上，并没有出现电流集中的现象，金属表面的阴极点和阳极点基本消失，这说明复配缓蚀剂的存在消除了金属表面上存在的明显的电流和电位集中现象，从而起到了抑制金属点蚀的效果。

## 4结论

(1) 该缓蚀剂能够有效地抑制P110钢的腐蚀，在60 ℃时，缓蚀率达到95.31%，在90 ℃时，虽然缓蚀率不高，但是能明显地抑制P110钢的局部腐蚀。

(2) EFM技术能够有效地监测金属的腐蚀情况，评价缓蚀剂对金属腐蚀的抑制效果，测试得到的缓蚀率为69.18%，很好地抑制了P110的局部腐蚀。

(3) CMAS技术同样可以监测金属的腐蚀情况，结果显示复配缓蚀剂的加入，消除了金属表面上存在的明显的阴极点和阳极点，从而抑制了P110钢的局部腐蚀。

## 参考文献

[1] 李章亚. 油气田腐蚀与防护技术手册 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1999

[2] 张天胜. 缓蚀剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008

[3] 宋伟伟, 张静, 杜敏. 新型不对称双季铵盐缓蚀剂在HCl中对Q235钢的缓蚀行为 [J]. 化学学报, 2011, 69(16): 1851

[4] Zhang J, Gong X L, Song W W, et al. Synthesis of imidazoline-based dissymmetric bis- quaternary ammonium gemini surfactant and its inhibition mechanism on Q235 steel in hydrochloric acid medium [J]. Mater. Corros., 2012, 63(7): 636

[5] 梅平, 赵琳, 高秋英等. 双环咪唑啉及其季铵盐对N80钢在饱和二氧化碳盐水溶液中的缓蚀性能研究 [J]. 长江大学学报 (自然科学版) 理工卷, 2007, 4(4): 52

[6] 尹成先, 兰新哲, 冯耀荣等. 在高$CO_2$和$Cl^-$环境中硫脲的缓蚀行为及其对复配缓蚀剂性能的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(5): 334

[7] Zhang J, Niu L, Zhu F, et al. Theoretical and experimental studies for corrosion inhibition performance of Q235 steel by imidazoline inhibitors against $CO_2$ corrosion [J]. J. Surfactants Deterg., 2013, 16 (6): 947

[8] Rauf A, Bogaerts W F. Monitoring of crevice corrosion with the electrochemical frequency modulation technique [J]. Electrochim. Acta, 2009, 54: 7357

[9] Pascal B, Hendrik V. Monitoring of anaerobic microbially influenced corrosion via electrochemical frequency modulation [J]. Electrochim. Acta, 2013, 105: 239

[10] Al-Mobarak N A, Khaled K F, Mohamed N H, et al. Employing electrochemical frequency modulation for studying corrosion and corrosion inhibitor of copper in sodium chloride solutions [J]. Arabian J. Chem., 2011, 4: 185

[11] Rehim S S A, Hazzazi O A, Amin M A, et al. On the corrosion inhibition of low carbon steel in concentrated sulphuric acid solutions. Part I: Chemical and electrochemical (AC and DC) studies [J]. Corros. Sci., 2008, 50(8): 2258

[12] Bosch R W, Bogaerts W F. Instantaneous corrosion rate measurement with small- amplitude potential intermediation techniques [J]. Corrosion, 1996, 52: 204

[13] Kus E, Mansfeld F. An evaluation of the electrochemical frequency modulation (EFM) technique [J]. Corros. Sci., 2006, 48: 965

[14] 周年光, 查方林, 冯兵等. 电化学频率调制技术在Q235钢/NaCl腐蚀体系中的应用 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(5): 445

[15] Fei Z, Kelly R G, Hudson J L, et al. Spatiotemporal patterns on electrode arrays [J]. Phys. Chem., 1996, 100: 18986

[16] Yang L T, Sridhar N. Coupled multielectrode array systems and sensors for real time corrosion monitoring- A review [A]. Corrosion/06 [C]. Houston, Texas: NACE, 2006, 681

[17] Yang L, Sridhar N, Cragnolino G. Comparison of localized corrosion of Fe-Ni-Cr-Mo alloys in chloride solutions using a coupled multielectrode array sensor [A]. Corrosion/02 [C]. Houston, Texas: NACE, 2002, 545

[18] Yang L, Darrell D. Evaluation of corrosion inhibitors in cooling water systems using a coupled multielectrode array sensor [A]. Corrosion/02 [C]. Houston, Texas: NACE, 2002, 4

[19] Sun X, Yang L. Real-time monitoring of localized and general corrosion rates in drinking water systems utilizing coupled multielectrode array sensors [A]. Corrosion/06 [C]. Houston, Texas: NACE, 2006, 94

[20] Sun X, Yang L. Real-time monitoring of localized and general corrosion rates in simulated marine environments using coupled multielectrode array sensors [A]. Corrosion/06 [C]. Houston, Texas: NACE, 2006, 284

[21] Sun X, Yang L. Real-time monitoring of crevice corrosion propagation rates in simulated seawater using coupled multielectrode array sensors [A]. Corrosion/06 [C]. Houston, Texas: NACE, 2006, 679

[22] Chiang K T, Yang L. Development of crevice-free electrodes for multielectrode array sensors for applications at high temperatures [A]. Corrosion/07 [C]. Houston, Texas: NACE, 2007, 379

[23] Dan D, Yang L. Laboratory and field studies of localized and general corrosion inhibiting behaviors of silica in zero liquid discharge (high TDS cooling water) using real time corrosion monitoring techniques [A]. Corrosion/07 [C]. Houston, Texas: NACE, 2007, 626

[24] Michael H, Yang L. Cooling water monitoring using coupled multielectrode array sensors and other on-line tools [A]. Corrosion/04 [C]. Houston, Texas: NACE, 2004, 77

[25] Yang L, Darrell S. Real-time monitoring of carbon steel corrosion in crude oil and brine mixtures using coupled multielectrode sensors [A]. Corrosion/05 [C]. Houston, Texas: NACE, 2005, 293

[26] Yang L, Darrell S, Cragnolino G A, et al. An improved method for real-time and online corrosion monitoring using coupled multielectrode array sensors [A]. Corrosion/05 [C]. Houston, Texas: NACE, 2005, 379

[27] 牛龙伟. 咪唑啉双季铵盐和硫脲抗$CO_2$腐蚀的缓蚀协同效应研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014

